

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003964

International filing date: 08 March 2005 (08.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-066312
Filing date: 09 March 2004 (09.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

09. 3. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 6 6 3 1 2
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

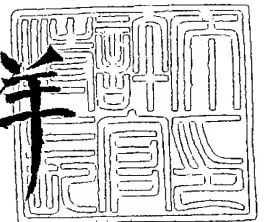
J P 2 0 0 4 - 0 6 6 3 1 2

出 願 人 大阪市
Applicant(s): 大研化学工業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 3 5 9 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 2112004JP
【提出日】 平成16年 3月 9日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B22F 9/30
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県宝塚市仁川高台2丁目5番26号
 【氏名】 中許 昌美
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市旭区高殿5-12-11-320
 【氏名】 山本 真理
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号 大研化学工業株式
 会社内
 【氏名】 原田 昭雄
【特許出願人】
 【識別番号】 591042447
 【氏名又は名称】 中許 昌美
【特許出願人】
 【識別番号】 591040292
 【氏名又は名称】 大研化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065215
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三枝 英二
 【電話番号】 06-6203-0941
【選任した代理人】
 【識別番号】 100076510
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 掛樋 悠路
【選任した代理人】
 【識別番号】 100086427
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小原 健志
【選任した代理人】
 【識別番号】 100099988
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 斎藤 健治
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105821
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤井 淳
【選任した代理人】
 【識別番号】 100099911
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 関 仁士
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108084
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

001616

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

特許請求の範囲 1

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

貴金属成分を含む粒子であって、さらに窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分の少なくとも 1 種を含有し、平均粒子径が 20 nm 以下である貴金属ナノ粒子。

【請求項 2】

貴金属成分が、貴金属の少なくとも 1 種である請求項 1 記載の貴金属ナノ粒子。

【請求項 3】

貴金属成分が、Au、Pt 及び Pd の少なくとも 1 種である請求項 1 記載の貴金属ナノ粒子。

【請求項 4】

金属成分の含有量が、60 重量%以上である請求項 1～3 のいずれかに記載の金属ナノ粒子。

【請求項 5】

脂肪族アミンの存在下、一般式 $[R^1R^2R^3R^4N]_x[M_y(A)_z]$ (ただし、 $R^1\sim R^4$ は、同一又は別異の炭化水素基であって置換基を有していてもよいもの、M は貴金属の少なくとも 1 種、A はチオレート配位子、x は 0 よりも大きい整数、y は 0 よりも大きい整数、z は 0 よりも大きい整数をそれぞれ示す。) で表される 4 級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物を熱処理することによって、平均粒子径 20 nm 以下の貴金属ナノ粒子を製造する方法。

【請求項 6】

脂肪族アミンが、一般式 R^5NH_2 、 R^6R^7NH 又は $R^5R^6R^7N$ (ただし、 $R^5\sim R^7$ は、同一又は別異の炭素数 8～20 の直鎖アルキル基であって、置換基を有していてもよいものを示す。) である請求項 5 記載の製造方法。

【請求項 7】

4 級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物と脂肪族アミンのモル比が 1 : 1～3 である請求項 5 又は 6 に記載の製造方法。

【請求項 8】

熱処理温度が、当該金属錯体と脂肪族アミンのモル比が 1 : 1～3 の混合物を熱重量分析した場合に、重量減少率が 1～50% となるような温度領域である請求項 5～7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

不活性ガス雰囲気下で熱処理する請求項 5～8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

請求項 5～9 のいずれかに記載の製造方法により得られる貴金属ナノ粒子であって、貴金属成分を含み、さらに当該脂肪族アミン及び当該 4 級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物に由来する窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分の少なくとも 1 種を含有し、平均粒子径が 20 nm 以下である金属ナノ粒子。

【書類名】明細書

【発明の名称】貴金属ナノ粒子及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、貴金属ナノ粒子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から知られている金属ペーストには、厚膜ペーストと呼ばれるものがある。これは、ミクロンサイズの金属粉末を主成分とし、セラミックス、ガラス等の非導電性基板上に塗布し、600℃以上の高温で焼成することにより導電膜を形成するものである。

【0003】

金属粒子は、その粒子径が100nm以下になると、その特性が通常の大きさの粒子とは大きく異なることが知られている。例えば、金(Au)の場合、粒子径が10nm以下になると、その融点がバルクの金のそれに比べて著しく低下する。これは、より低温で金属皮膜を形成できることを意味する。そのため、耐熱性の低い有機基板、例えばポリイミド、ガラスエポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート等の基材上に導電性薄膜を形成するための材料としての期待が高まりつつある。実際にも、金属ナノ粒子を樹脂又は分散剤とともに溶剤で分散安定化させ、電子用配線形成材料である金属ペーストへの実用化が検討されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、低温(例えば200℃以下)で導電性薄膜を形成するためには、その分散性等においてさらなる改善が必要である。

【0005】

従って、本発明の主な目的は、分散安定性に優れた金属ナノ粒子を工業的規模で製造できる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記の従来技術の問題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、特定の製造方法により得られる金属ナノ粒子は、その特異な構成に基づき特有の性質を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、下記の貴金属ナノ粒子及びその製造方法に係る。

【0008】

1. 貴金属成分を含む粒子であって、さらに窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分の少なくとも1種を含有し、平均粒子径が20nm以下である貴金属ナノ粒子。

【0009】

2. 貴金属成分が、貴金属の少なくとも1種である前記項1記載の貴金属ナノ粒子。

【0010】

3. 貴金属成分が、Au、Pt及びPdの少なくとも1種である前記項1記載の貴金属ナノ粒子。

【0011】

4. 金属成分の含有量が、60重量%以上である前記項1～3のいずれかに記載の金属ナノ粒子。

【0012】

5. 脂肪族アミンの存在下、一般式 $[R^1R^2R^3R^4N]_x[M_y(A)_z]$ (ただし、 $R^1 \sim R^4$ は、同一又は別異の炭化水素基であって置換基を有していてもよいもの、Mは貴金属の少なくとも1種、Aはチオレート配位子、xは0よりも大きい整数、yは0よりも大きい整数、zは0よりも大きい整数をそれぞれ示す。) で表される4級アンモニウム塩型

貴金属錯体化合物を熱処理することによって、平均粒子径 20 nm 以下の貴金属ナノ粒子を製造する方法。

【0013】

6. 脂肪族アミンが、一般式 R^5NH_2 、 R^6R^7NH 又は $R^5R^6R^7N$ (ただし、 $R^5 \sim R^7$ は、同一又は別異の炭素数 8 ~ 20 の直鎖アルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。) である前記項 5 記載の製造方法。

【0014】

7. 4 級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物と脂肪族アミンのモル比が 1 : 1 ~ 3 である前記項 5 又は 6 に記載の製造方法。

【0015】

8. 熱処理温度が、当該金属錯体と脂肪族アミンのモル比が 1 : 1 ~ 3 の混合物を熱重量分析した場合に、重量減少率が 1 ~ 50 % となるような温度領域である前記項 5 ~ 7 のいずれかに記載の製造方法。

【0016】

9. 不活性ガス雰囲気下で熱処理する前記項 5 ~ 8 のいずれかに記載の製造方法。

【0017】

10. 前記項 5 ~ 9 のいずれかに記載の製造方法により得られる貴金属ナノ粒子であって、貴金属成分を含み、さらに当該脂肪族アミン及び当該 4 級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物に由来する窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分の少なくとも 1 種を含有し、平均粒子径が 20 nm 以下である金属ナノ粒子。

【発明の効果】

【0018】

本発明の粒子径制御方法によれば、平均粒子径が 20 nm 以下に制御された貴金属ナノ粒子を効率的かつ確実に製造することができる。

【0019】

これにより、従来技術のような問題点のない金属膜を効率的かつ確実に形成することができる。特に、貴金属ナノ粒子を金属膜形成用に用いる場合は、その焼成温度を 300 °C 以下という低温で金属膜を形成することができ、コスト面のみならず、幅広い種類の基材に適用できるという点でも有利である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

(1) 貴金属ナノ粒子

本発明の貴金属ナノ粒子は、貴金属成分を含む貴金属ナノ粒子であって、さらに窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分の少なくとも 1 種を含有し、平均粒子径が 20 nm 以下であることを特徴とする。

【0021】

金属成分の種類は限定的でなく、貴金属成分を含むものであればよい。すなわち、金、銀及び白金族元素 (特にルテニウム、パラジウム及び白金) の少なくとも 1 種を含むものであればよい。これらは、最終製品の用途等に応じて適宜選択することができる。本発明では、特に Au、Pt 及び Pd の少なくとも 1 種をより好適に用いることができる。本発明の貴金属ナノ粒子は、特に後記の製造方法により製造される場合には、出発原料として用いる 4 級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物の中心金属に由来する貴金属成分が存在することとなる。

【0022】

貴金属成分は、各金属の金属単体のほか、これらの金属の混合物、あるいは 2 種以上の金属からなる合金又は金属間化合物のいずれであっても良い。

【0023】

金属成分の含有量は、最終製品の用途、得られる粒子の粒径等によるが、通常は 60 重量%以上、特に 70 重量%以上、さらには 90 重量%以上とすることが望ましい。とりわけ、本発明粒子は 90 重量%以上というきわめて高い金属含有量であっても、有機溶媒等

に対する分散性に優れているという特徴を有する。これは、本発明粒子の貴金属成分以外の残部は、通常は窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分の少なくとも1種を含むためである。これらの成分が貴金属成分とともに存在することにより、貴金属ナノ粒子の分散安定性の向上を図ることができる。本発明では、かかる分散安定性を妨げない限り、C、H等の他の成分が含まれていても良い。

【0024】

窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分は、その種類の制限はない。ただし、本発明では、硫黄含有有機成分は、窒素を含む成分を除く。

【0025】

特に、後記の製造方法により本発明粒子が製造される場合には、その製法で使用する脂肪族アミン及び4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物に由来する成分が含まれることになる。すなわち、窒素含有有機成分及び硫黄含有有機成分は、それぞれ脂肪族アミン及び4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物に由来する成分であることが望ましい。

【0026】

本発明金属ナノ粒子の平均粒子径は、貴金属成分の種類、最終製品の用途等により適宜設定することができるが、通常は20 nm以下、好ましくは10 nm以下、より好ましくは1～10 nmである。

【0027】

本発明金属ナノ粒子の形態は、限定的でない。例えば、球状、多角形状、フレーク状、柱状等のいずれであっても良い。特に、球状又はそれに近い形状であることが好ましい。

【0028】

本発明の貴金属ナノ粒子は、金属膜形成、装飾、触媒等の幅広い分野での利用が可能である。特に、電子回路、電極等の電子材料用をはじめ、ガラス製品又は陶磁器の装飾用等の金属薄膜形成材料として最適である。

【0029】

その使用形態は特に限定的でない。例えば、本発明の貴金属ナノ粒子をそのまま用いることもでき、必要に応じて適当な溶剤に分散させて用いることもできる。また、本発明の効果を妨げない範囲内で、樹脂成分、分散剤、溶剤等と混練してペースト化することもできる。上記材料中の貴金属ナノ粒子の含有量は、用いる金属ナノ粒子の種類、最終製品の用途等に応じて適宜決定すればよい。

【0030】

このように、本発明は、本発明の貴金属ナノ粒子を含む金属膜形成用材料を包含する。この材料は、実質的にあらゆる基材に適用できる。例えば、プラスチック、セラミックス、ガラス、金属等に適用可能である。特に、本発明材料は、平均粒子径が20 nm以下に制御されているので、低温焼結性を発現し、比較的低温で金属薄膜（金属皮膜）を形成することができるので、耐熱性の低いプラスチック等に好適である。基材に適用する際には、公知の電子回路、電極等の形成方法に従って塗布、乾燥、焼成等を行えば良く、これによって所望の金属膜を得ることができる。

(2) 貴金属ナノ粒子の製造方法

本発明の貴金属ナノ粒子の製造方法は、上記のような構成が得られる限り、特に限定されないが、好ましくは脂肪族アミンの存在下、一般式 $[R^1R^2R^3R^4N]_x [M_y(A)_z]$ （ただし、 $R^1 \sim R^4$ は、同一又は別異の炭化水素基であって置換基を有していてもよいもの、Mは貴金属の少なくとも1種、Aはチオレート配位子、xは0よりも大きい整数、yは0よりも大きい整数、zは0よりも大きい整数をそれぞれ示す。）で表される4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物を熱処理することにより、平均粒子径20 nm以下の貴金属ナノ粒子を製造する方法によって得ることができる。

【0031】

出発原料としては、例えば特開2001-192712号公報記載の4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物である $[R^1R^2R^3R^4N]_x [M_y(A)_z]$ を好適に用いることができる。

【0032】

この場合、上記 $R^1 \sim R^4$ は、同一又は別異の炭化水素基であって、置換基を有していてもよいものを適用できる。炭化水素基としては特に限定的ではないが、通常は炭素数 8 ~ 20 のアルキル基であって置換基を有していても良いものであることが好ましい。具体的には、 $[R^1 R^2 R^3 R^4 N]$ 部として、 $[C_6 H_{13} (CH_3)_3 N]$ 、 $[C_{12} H_{25} (CH_3)_3 N]$ 、 $[C_{14} H_{29} (CH_3)_3 N]$ 、 $[(C_{18} H_{37})_2 (CH_3)_2 N]$ 等の直鎖アルキル基をもつものが例示される。

【0033】

上記炭化水素基が置換基を有する場合、その置換基の種類も制限されない。例えば、メチル基、エチル基、OH基、ニトロ基、ハロゲン基 (Cl、Br等)、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

【0034】

上記Mは貴金属の少なくとも1種であり、上記4級アンモニウム塩型貴金属錯体化合物の中心金属を構成する。本発明では貴金属としては、前記(1)で示したものが挙げられる。

【0035】

Aはチオレート配位子を示す。チオレート配位子であれば、その化学構造は特に限定されない。また、単座配位子、二座配位子等のいずれであっても良い。

【0036】

特に、本発明のチオレート配位子として、炭素数が 8 ~ 20 である直鎖状のアルカンチオレート配位子であって、置換基を有していても良い。置換基を有する場合、その置換基の種類も制限されない。例えば、メチル基、エチル基、OH基、ニトロ基、ハロゲン基 (Cl、Br等)、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

【0037】

上記 x は 0 よりも大きい整数、 y は 0 よりも大きい整数、 z は 0 よりも大きい整数をそれぞれ示し、中心金属の種類により適宜決定される。中心金属MがAuのときは $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 2$ 、MがPt及びPdの場合、 $x = 2$ 、 $y = 1$ 、 $z = 4$ とすればよい。

【0038】

本発明の製造方法では、脂肪族アミンの存在下で行う。脂肪族アミンは、熱処理工程において中心金属の還元を促進する役割等を果たすことができる。従って、かかる機能を有する限り、脂肪族アミンの種類は特に限定されないが、好ましくは一般式 $R^5 NH_2$ 、 $R^6 R^7 NH$ 又は $R^5 R^6 R^7 N$ (ただし、 $R^5 \sim R^7$ は、同一又は別異の炭素数 8 ~ 20 の直鎖アルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。) を使用する。特に、1級脂肪族アミン $R-NH_2$ (ただし、Rは炭素数 8 ~ 20 の直鎖アルキル基であって、置換基を有していても良いものを示す。) であることがより好ましい。これら脂肪族アミンは、1種又は2種以上で用いることができる。

【0039】

置換基を有する場合、上記置換基の種類も制限されず、例えば、メチル基、エチル基、OH基、ニトロ基、ハロゲン基 (Cl、Br等)、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

【0040】

上記のような脂肪族アミンとしては、例えば $C_{18} H_{37} NH_2$ 、 $C_{16} H_{33} NH_2$ 、 $C_{12} H_{25} NH_2$ 、 $C_{10} H_{21} NH_2$ 、 $C_8 H_{17} NH_2$ 、 $(C_{12} H_{25})_2 NH$ 、 $(C_{10} H_{21})_2 NH$ 、 $(C_8 H_{17})_2 NH$ 、 $(C_{12} H_{25})_3 N$ 、 $(C_{10} H_{21})_3 N$ 、 $(C_8 H_{17})_3 N$ 等を挙げることができる。

【0041】

脂肪族アミンの使用量は、用いる脂肪族アミンの種類等に応じて適宜設定できるが、通常は4級アンモニウム塩型金属錯体化合物と脂肪族アミンとのモル比が 1 : 1 ~ 3 となるように設定することが好ましい。

【0042】

例えば、出発原料として $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N]$ $[Au(SC_{12}H_{25})_2]$ と $C_{18}H_{37}NH_2$ とのモル比が 1 : 1 の混合物を用いる場合は、脂肪族アミン存在下での熱還元で系内に生成する窒素含有有機成分と硫黄含有有機成分で複合的に被覆された金ナノ粒子を与える。窒素含有有機成分は $C_{18}H_{37}NH_2$ 及び $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N$ であり、硫黄含有有機成分は $C_{12}H_{25}(CH_3)S$ 、 $(C_{12}H_{25})_2S$ 及び $C_{12}H_{25}SH$ である。すなわち、脂肪族アミンの存在下では、チオレート配位子の脱離とアンモニウム塩の熱分解が併発的に起こり、それぞれのフラグメントどうしの反応で生成する上記有機成分が金ナノ粒子の保護剤として有効に機能し、粒子の安定化と粒子の衝突・成長を抑制し、平均粒子径が約 7.5 nm の分散安定性に優れた金ナノ粒子となる。

【0043】

熱処理における条件は、かかる反応が生じる限り特にその条件に制限はなく、出発原料と脂肪族アミンの種類、最終製品の用途・使用目的等に応じて適宜設定すればよい。特に貴金属ナノ粒子の金属含有量が 60 重量%以上となるように熱処理するのが好ましい。上記含有量の上限は特に限定されない。特に、金属含有量が 70 ~ 98 重量%程度、特に 90 ~ 98 重量%程度となるように、出発原料、脂肪族アミンの種類、所望の粒子径・金属成分含有量、最終製品の用途等に応じて熱処理条件（温度、時間、雰囲気等）を適宜設定すればよい。例えば、出発原料として $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N]$ $[Au(SC_{12}H_{25})_2]$ 、脂肪族アミン（1 級脂肪族アミン）として $C_{18}H_{37}NH_2$ を 1 : 1 のモル比で使用する場合には、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中 160℃ で 6 時間程度加熱すれば、粒子径が 4 ~ 11 nm に分布する平均粒子径 7.5 nm の金ナノ粒子（金含有量 95.1 重量%）を得ることができる。

【0044】

熱処理が完了した後、生成した貴金属ナノ粒子は、一般には副生する有機物とともに存在する。副生する有機物は、貴金属ナノ粒子が分散しにくい有機溶媒（通常はメタノール、エタノール等のアルコール系有機溶媒）で洗浄することによって抽出できる。その後、ろ過、遠心分離等の通常の固液分離方法に従って貴金属ナノ粒子を回収し、必要に応じてさらに洗浄することもできる。またさらに、必要に応じ、得られた金属ナノ粒子を自然乾燥又は強制乾燥させても良い。

【0045】

特開 2001-192712 号公報記載の貴金属錯体化合物のみを熱処理する方法では、貴金属ナノ粒子の保護層を構成する有機成分はアンモニウム塩に由来する炭化水素基成分である。これに対し、本発明の製造方法より得られる貴金属ナノ粒子は、脂肪族アミン存在下での熱還元で系内に生成する $C_{18}H_{37}NH_2$ 、 $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N$ 等の窒素含有有機成分と $C_{12}H_{25}(CH_3)S$ 、 $(C_{12}H_{25})_2S$ 、 $C_{12}H_{25}SH$ 等の硫黄含有有機成分とを含む保護層を有する。

【実施例】

【0046】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴をよりいっそう明確にする。ただし、本発明は、これら実施例の範囲に限定されるものではない。

【0047】

実施例 1

出発原料 $[C_{12}H_{25}(CH_3)_3N]$ $[Au(SC_{12}H_{25})_2]$ (3.0 g、4 mmol) と $C_{18}H_{37}NH_2$ (1.08 g、4 mmol) をパイレックス（登録商標）製三ツ口フラスコにとり、マントルヒーターにより 130℃ まで加熱して完全に溶解させた後、160℃ まで徐々に加熱した。その後、160℃ で 6 時間反応を持続させた後、60℃ 程度の温度まで冷却すると、褐色の粉末とオイル様の有機成分が見られた。メタノール（20 ml）を加えて副生したオイル様有機成分を抽出し、上澄み液を除いた後、さらにアセトン（20 ml）で粉末を洗浄後、桐山ロートでろ別し、さらにジエチルエーテル（20 ml）で洗浄した。その後、減圧下で乾燥させ、褐色の金ナノ粒子（収量 0.73 g、収率 87.3%）を得た。得られた金ナノ粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察し、そ

の観察結果に基づいて粒子径分布を求めた。得られた金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察結果 (イメージ図) を図1に示す。また、その粒子径分布を図2に示す。なお、図2には、比較例として、脂肪族アミンを存在させずに、 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ のみを 160°C で6時間熱分解して得られた金ナノ粒子の粒子径分布も併せて示す。

【0048】

図1に示すように、4級アンモニウム塩型金錯体化合物と脂肪族アミンを1:1のモル比で含む混合物を熱処理 (熱分解) することによって、粒子径4~11 nmに分布する平均粒子径が7.5 nmの金ナノ粒子が得られることがわかる。また、比較例との対比からも明らかなように、脂肪族アミンの添加によって粒子径がよく制御されることがわかる。

【0049】

図3には、実施例1で得られた金ナノ粒子の粉末X線回折分析を行った結果を示す。X線回折パターンより、上記粒子はfcc構造の金であることがわかる。

【0050】

この金ナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分である金の含有量は95.1重量%であった。

【0051】

さらに有機成分について熱分解GC/MS分析を行ったところ、Nを含む有機成分として $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ($m/z=213$) 及び $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ ($m/z=280$) が検出され、Sを含む有機成分として $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ ($m/z=202$)、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)\text{S}$ ($m/z=216$) 及び $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{S}$ ($m/z=370$) が検出された。

【0052】

実施例2

実施例1と同様にして、 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ (3.0 g、4 mmol) と $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ (2.18 g、8 mmol) を1:2のモル比で、 165°C で6時間反応させて、褐色の金ナノ粒子 (収量0.565 g、収率67.1%) を得た。

【0053】

得られた金ナノ粒子のTEMによる観察結果 (イメージ図) を図4に示す。また、その粒子径分布を図5に示す。図4及び図5から、得られた金ナノ粒子は球状であり、その粒子径は9~17 nmに分布し、その平均粒子径は12.1 nmであることがわかった。この金ナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分である金の含有量は93.7重量%であった。

【0054】

実施例3

実施例1と同様にして、 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ (2.5 g、3 mmol) と $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ (0.727 g、3 mmol) を1:1のモル比で、 165°C で6時間反応させて、褐色の金ナノ粒子 (収量0.503 g、収率84.3%) を得た。

【0055】

得られた金ナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分である金の含有量は99.0重量%であった。有機成分について熱分解GC/MS分析を行ったところ、Nを含む有機成分として $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ($m/z=213$) 及び $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ ($m/z=241$) が検出され、Sを含む有機成分として $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)\text{S}$ ($m/z=216$) が検出された。

【0056】

実施例4

実施例1と同様にして、 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ (2.7 g、3 mmol) と $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NH}$ (0.724 g、3 mmol) を1:1のモル比で、 150°C で7時間反応させて、褐色の金ナノ粒子 (収量0.585 g、収率99.0%) を得た。

%)を得た。

【0057】

得られた金ナノ粒子は、TEMによる観察の結果、平均粒子径9.0nmでその粒子径分布は6~17nmであることを確認した。この金ナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分である金の含有量は97.6重量%であった。有機成分について熱分解GC/MS分析を行ったところ、Nを含む有機成分として $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N$ ($m/z=213$)及び $(C_8H_{17})_2NH$ ($m/z=241$)が検出され、Sを含む有機成分として $C_{12}H_{25}SH$ ($m/z=202$)及び $C_{12}H_{25}(CH_3)S$ ($m/z=216$)が検出された。

【0058】

実施例5

実施例1と同様にして、 $[C_{14}H_{29}(CH_3)_3N][Au(SC_{12}H_{25})_2]$ (1.75g、2.3mmol)と $(C_8H_{17})_3N$ (0.80g、2.3mmol)を1:1のモル比で、120℃で7時間反応させて、褐色の金ナノ粒子(収量0.4g、収率72.5%)を得た。

【0059】

得られた金ナノ粒子は、TEMによる観察の結果、平均粒子径14.5nmであり、その粒子径分布は6.9~30nmであることを確認した。この金ナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分である金の含有量は98.0重量%であった。

【0060】

実施例6

実施例1と同様に、出発原料 $[C_{14}H_{29}(CH_3)_3N]_2[Pt(SC_{12}H_{25})_4]$ (2.0g、1.23mmol)と $C_{18}H_{37}NH_2$ (0.33g、1.23mmol)をモル比1:1で、250℃で8時間反応させて、黒色の白金ナノ粒子(収量0.24g、収率63.9%)を得た。

【0061】

得られた白金ナノ粒子は、TEMによる観察の結果、その平均粒子径は1.7nmであり、その粒子径分布は1.3nm~2.2nmであることを確認した。この白金ナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分である白金の含有量は63.9重量%であった。有機成分について熱分解GC/MS分析を行ったところ、Sを含む有機成分として $C_{12}H_{25}SH$ ($m/z=202$)及び $C_{12}H_{25}(CH_3)S$ ($m/z=216$)が検出された。

【0062】

実施例7

実施例1と同様に、出発原料 $[C_{14}H_{29}(CH_3)_3N]_2[Pd(SC_{12}H_{25})_4]$ (2.0g、1.23mmol)と $C_{18}H_{37}NH_2$ (0.332g、1.23mmol)をモル比1:1で、250℃で8時間反応させて、黒褐色のパラジウムナノ粒子(収量0.12g、収率67.3%)を得た。

【0063】

得られたパラジウムナノ粒子は、TEMによる観察の結果、その平均粒子径は2.8nmであり、その粒子径分布は1.0nm~6.0nmであることを確認した。このパラジウムナノ粒子の粉末をTG/DTAで熱分析したところ、金属成分であるパラジウムの含有量は73.5重量%であった。有機成分について熱分解GC/MS分析を行ったところ、Sを含む有機成分として $C_{12}H_{25}SH$ ($m/z=202$)及び $C_{12}H_{25}(CH_3)S$ ($m/z=216$)が検出された。

【0064】

比較例1

$[C_{14}H_{29}(CH_3)_3N][Au(SC_{12}H_{25})_2]$ (7.74g、9.04mmol)をパイレックス(登録商標)製三ツ口フラスコにとり、マントルヒーターにより130℃まで加熱して完全に溶解させた後、160℃まで徐々に加熱した。その後、160℃で

6時間反応を持続した後、60℃程度の温度まで冷却放冷した。生成した液状のジスルフィド ($\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$)₂ を分離し、エタノールで2回 ($30\text{ cm}^3 \times 2$) で洗浄し、桐山ロートでろ別し、減圧下で乾燥させ、褐色の金ナノ粒子を得た。得られた金ナノ粒子をTEMにより観察を行い、粒子径分布を求めた。図2(b)に比較例としての粒子径分布図を示した。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】実施例1で得られた金ナノ粒子のTEM観察による結果（イメージ図）を示す。

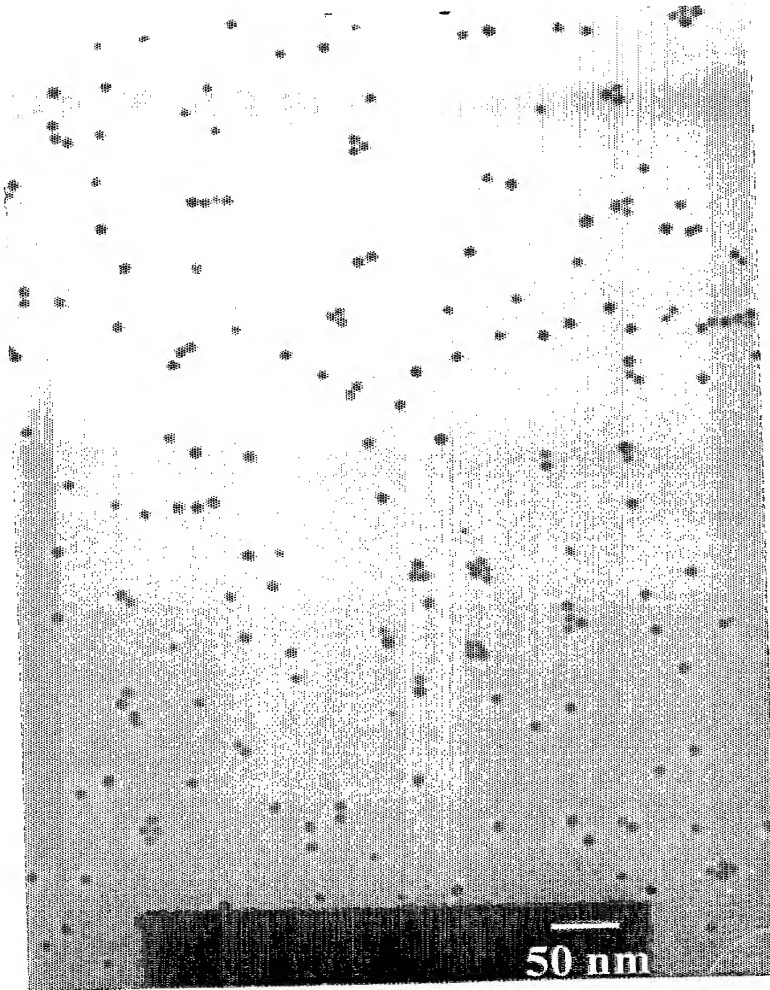
【図2】実施例1で得られた金ナノ粒子のTEM観察に基づく粒子径分布を示す。

【図3】実施例1で得られた金ナノ粒子の粉末X線回折分析結果である。

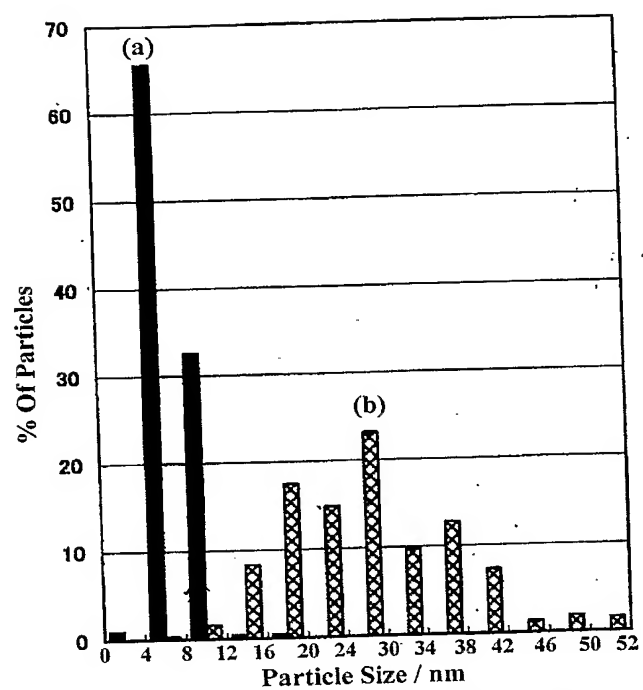
【図4】実施例2で得られた金ナノ粒子のTEM観察による結果（イメージ図）を示す。

【図5】実施例2で得られた金ナノ粒子のTEM観察に基づく粒子径分布を示す。

【書類名】 図面
【図 1】

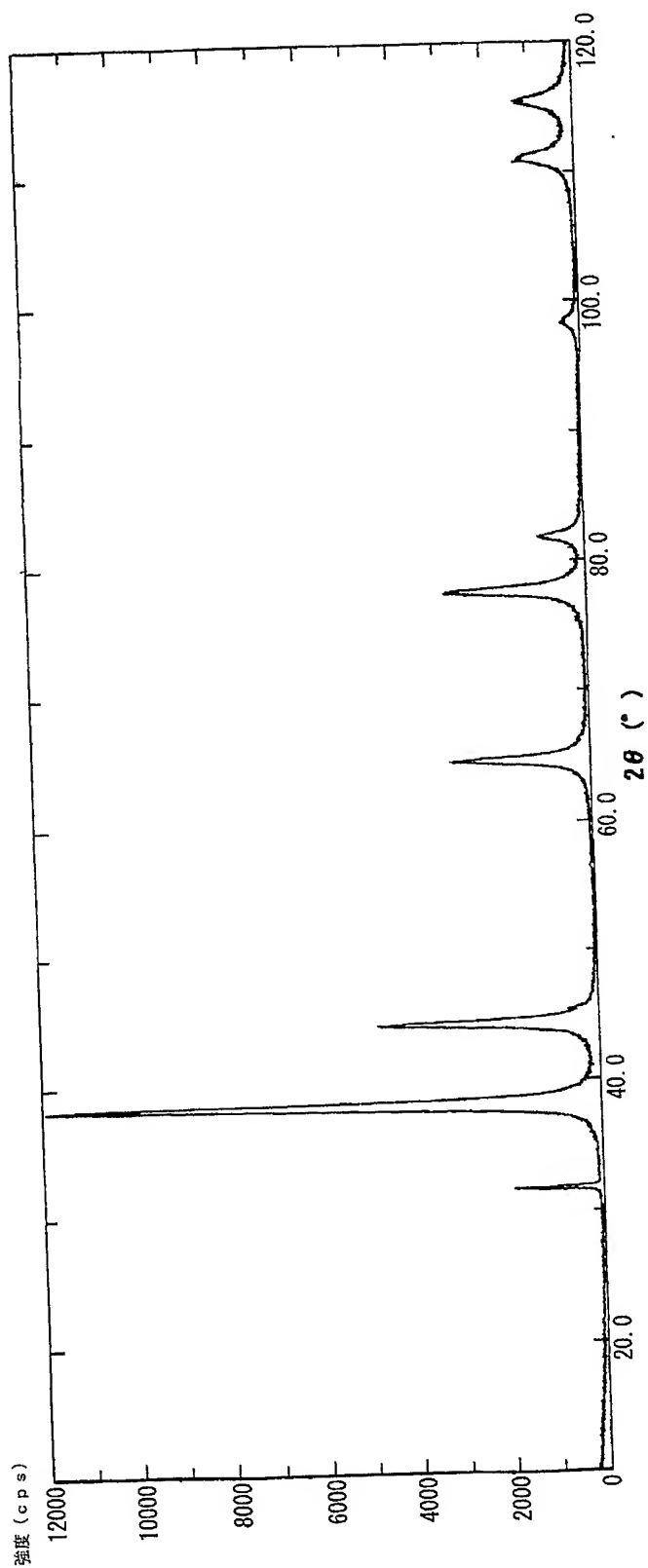


【図 2】

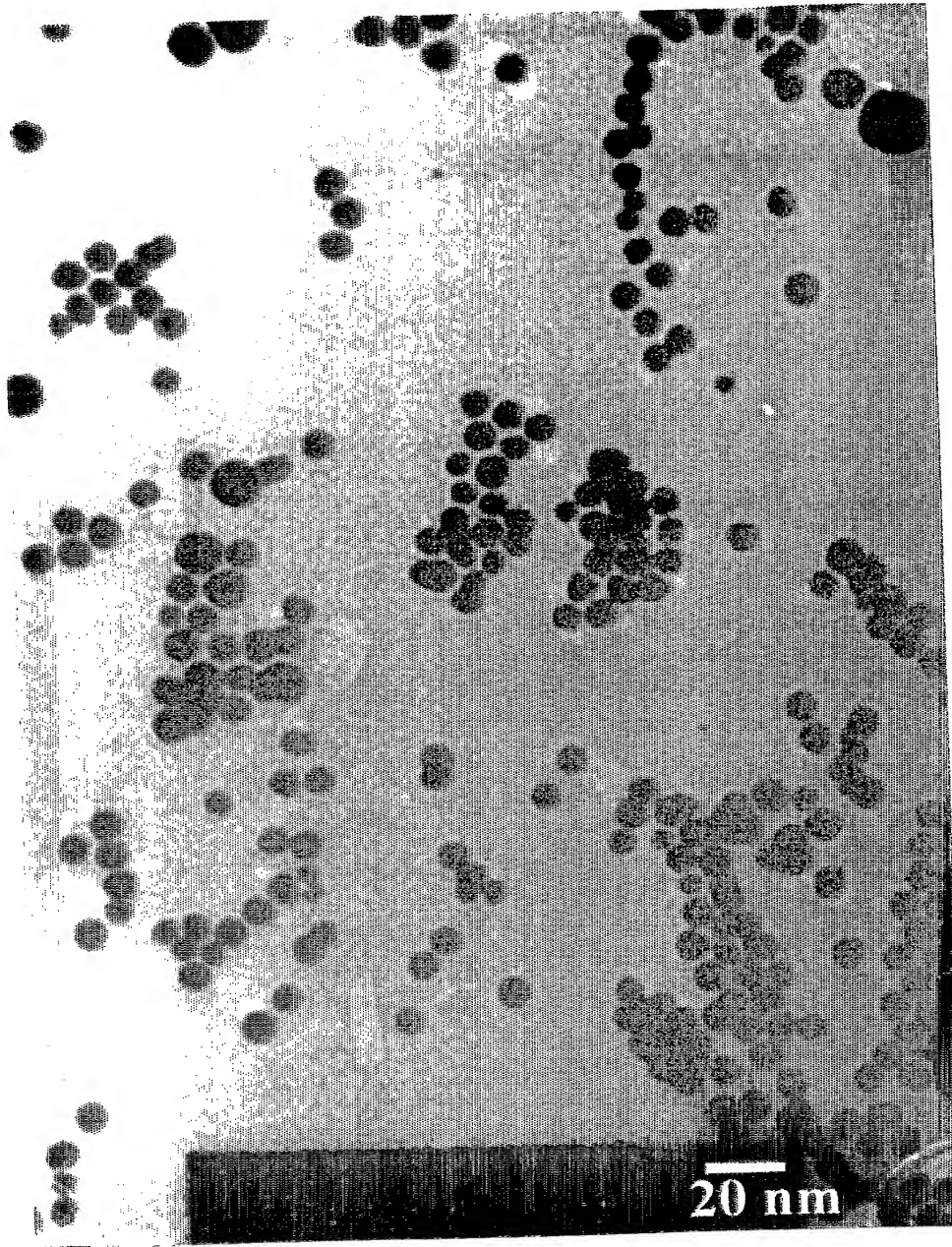


実施例1の金ナノ粒子(a)及び比較例の金ナノ粒子の粒子径分布

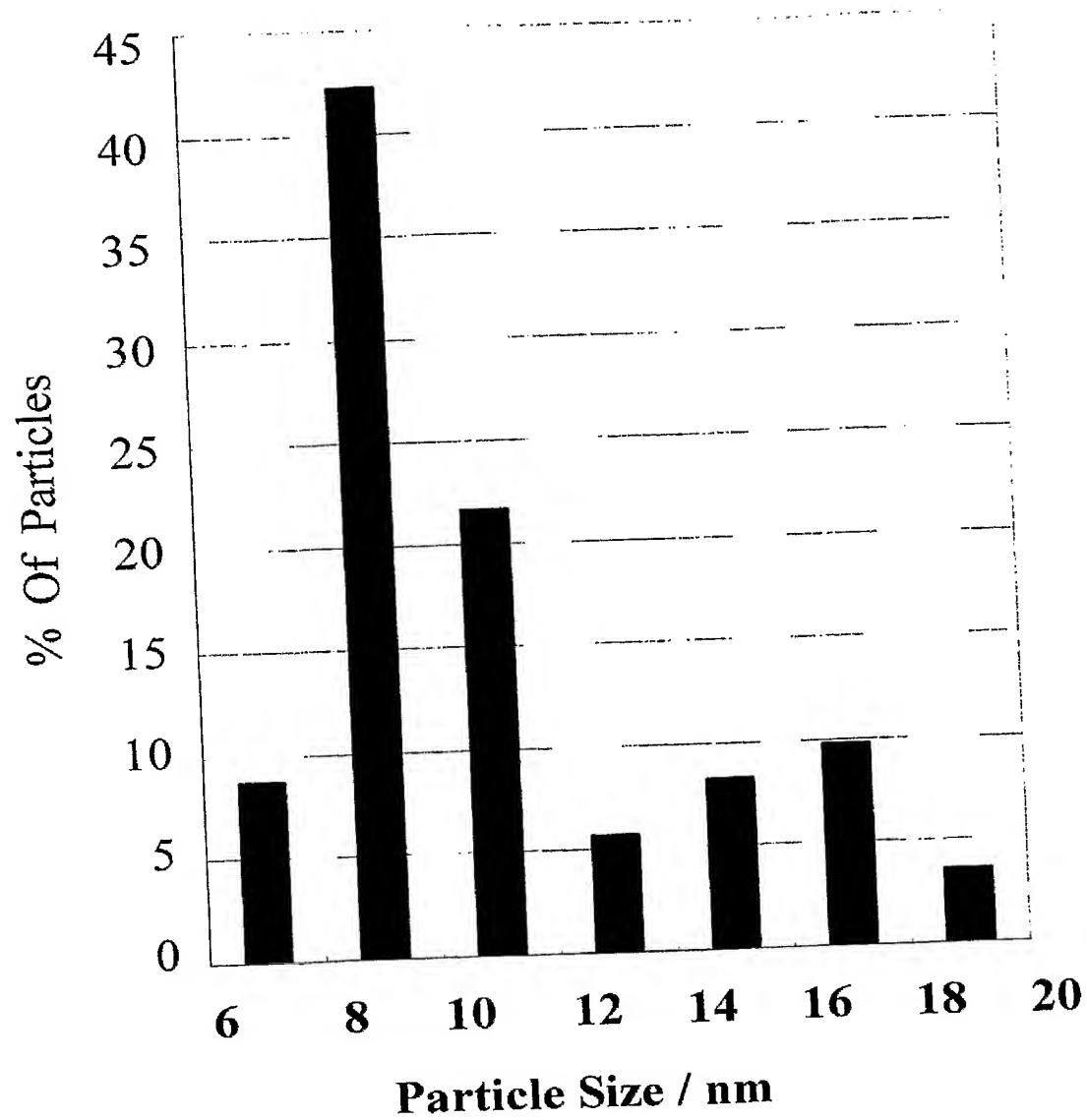
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分散安定性に優れた貴金属ナノ粒子を工業的規模で製造することを主な目的とする。

【解決手段】 貴金属成分を含む金属ナノ粒子であって、さらにNを含む有機成分及びSを含む有機成分の少なくとも1種を含有し、平均粒子径が20nm以下に粒子径制御された貴金属ナノ粒子に係る。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
【提出日】 平成16年 4月12日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2004- 66312
【補正をする者】
【識別番号】 591042447
【氏名又は名称】 中許 昌美
【補正をする者】
【識別番号】 591040292
【氏名又は名称】 大研化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100065215
【弁理士】
【氏名又は名称】 三枝 英二
【電話番号】 06-6203-0941
【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 発明者
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県宝塚市仁川高台 2 丁目 5 番 2 6 号
【氏名】 中許 昌美
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市鶴見区鶴見 3 丁目 6 - 5 5 - 7 0 3
【氏名】 山本 真理
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市城東区放出西 2 丁目 7 番 1 9 号 大研化学工業株式
会社内
【氏名】 原田 昭雄

【書類名】 出願人名義変更届
 【提出日】 平成17年 3月 1日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【事件の表示】
 【出願番号】 特願2004- 66312
 【承継人】
 【識別番号】 591030499
 【氏名又は名称】 大阪市
 【承継人代理人】
 【識別番号】 100065215
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三枝 英二
 【電話番号】 06-6203-0941
 【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001616
 【納付金額】 4,200円
 【提出物件の目録】
 【包括委任状番号】 9707693

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-066312
受付番号	50500363609
書類名	出願人名義変更届
担当官	田村 吉章 9765
作成日	平成 17 年 4 月 12 日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】

591030499

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中之島 1-3-20

【氏名又は名称】

大阪市

【承継人代理人】

申請人

【識別番号】

100065215

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区道修町 1 丁目 7 番 1 号 北浜

TNKビル 三枝国際特許事務所

【氏名又は名称】

三枝 英二

特願 2004-066312

出願人履歴情報

識別番号

[591042447]

1. 変更年月日

1991年 2月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県宝塚市仁川高台2丁目5番26号

氏 名

中許 昌美

特願 2004-066312

出願人履歴情報

識別番号

[591040292]

1. 変更年月日

1991年 3月 1日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号

氏名

大研化学工業株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 6 6 3 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 0 3 0 4 9 9]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 2 月 1 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 1 - 3 - 2 0

氏 名

大阪市